

genannten Substanzen durch Kathodenstrahlen activiren. Gewöhnliches Bleisulfat fluorescirte zwar unter den Strahlen, zeigte sich aber, wie bereits erwähnt, darnach wirkungslos.

Damit ist in Uebereinstimmung mit unseren früher¹⁾ mitgetheilten Resultaten bewiesen, dass aus den aufgezählten Mineralien durch die geläufigen analytischen Methoden ein Blei erhalten wird, dem noch eine fremde Substanz beigemischt ist; zugleich folgt aus unseren Versuchen, dass die Strahlung unserer Bleipräparate genetisch zusammenhängt mit den Kathodenstrahlen und damit den Röntgen-Strahlen verwandt ist.

59. W. Feuerstein und A. Musculus: Ueber das 2-Oxybenzylacetophenon.

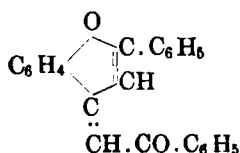
(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

v. Kostanecki und der Eine von uns haben vor einiger Zeit²⁾ gezeigt, dass das von Cornelson und v. Kostanecki beschriebene³⁾ 2-Oxybenzaldiacetophenon, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, sowie eine Anzahl von Homologen und Substitutionsproducten desselben, unter Einwirkung verdünnter Mineralsäuren eine merkwürdige Zersetzung erleidet, indem es nach der Gleichung:



in Acetophenon und zwei neue Verbindungen — $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$ und $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ — zerfällt.

Für die Verbindung $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$ wurde (l. c.) die Constitutionformel des Phenacylidenflavens,



bewiesen.

Der Körper $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (weisse Täfelchen, Schmp. 91—92⁴⁾) wurde als das orthohydroxylierte Benzylacetophenon von der Formel $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ angesprochen. Diese Auffassung⁴⁾ wurde schon damals durch die Entstehung einer Monoacetylverbindung bestätigt.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Feuerstein und v. Kostanecki, diese Berichte 31, 710 [1898].

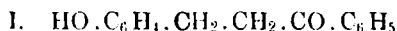
³⁾ Cornelson und v. Kostanecki, diese Berichte 29, 240 [1896].

⁴⁾ Feuerstein und v. Kostanecki, diese Berichte 31, 718 [1898].

Da wir nun das Studium der Spaltungsreaction des 2-Oxybenzaldiacetophenons seit einiger Zeit von Neuem aufgenommen haben, so war es vor Allem wichtig, die Constitution der Verbindung $C_{15}H_{14}O_2$ einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

Durch Reduction sind wir zu einer Dihydroverbindung — $C_{15}H_{16}O_2$ — gelangt, und diese hat sich mit dem von C. Harries und G. Busse¹⁾ erhaltenen Dihydrocumaralkohol, $HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_5$, als identisch erwiesen.

Daraus folgt nun, dass der um 2 Wasserstoffatome ärmeren Verbindung $C_{15}H_{14}O_2$ nur die zwei Formeln:



und



zukommen können.

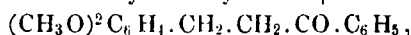
Indessen ist die Formel (II) durch die Entstehung eines Monoacetylderivates ausgeschlossen, und somit ist die Constitutionsformel (I) bewiesen.

In vollkommenem Einklang mit dieser Auffassung ist die Entstehung einer Monomethylverbindung, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, sowie des Nitrophenylhydrazons der letzteren, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.C(:N.NH.C_6H_4.NO_2).C_6H_5$.

Somit haben wir die von v. Kostanecki und dem Einem von uns ausgesprochene Ansicht über die Natur der in Rede stehenden Verbindung $C_{15}H_{14}O_2$ vollkommen bestätigt gefunden.

Experimenteller Theil.

2-Methoxy-benzylacetophenon,



wurde dargestellt durch 12-stündiges Erhitzen von 5.6 g 2-Oxybenzylacetophenon, 1.4 g Kalihydrat, 7 g Jodmethyl und 30 ccm Methylalkohol. Nach dem Abdestilliren des Methylalkohols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen; die ätherische Lösung hinterliess, nachdem sie mit Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet war, ein dickflüssiges Oel, welches bei einem Druck von 20 mm bei 223° überging und auch bei 0° nicht erstarrte.

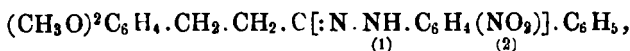
$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 80.00, H 6.67.

Gef. » 80.25, » 6.66.

Beim Aufbewahren über concentrirter Schwefelsäure färbt sich diese Verbindung allmählich grün.

¹⁾ C. Harries und G. Busse, diese Berichte **29**, 379 [1896].

2-Nitrophenylhydrazon des 2-Methoxy-benzyl-acetophenons,



(1) (2)

wurde dargestellt durch 10-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade einer concentrirten alkoholischen Lösung von 1.5 g 2-Methoxybenzylacetophenon und 1 g Orthonitrophenylhydrazin. Nach Eingiessen in Wasser und Waschen mit verdünnter Salzsäure wurde die Substanz aus Alkohol, in welchem sie nicht besonders leicht löslich ist, umkrystallisirt. So erhielten wir orangerothe Nadelchen, die bei 120—121° schmolzen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 70.40, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 70.41, » 5.64, » 11.12.

Reduction des 2-Oxybenzalacetophenons zu Phenyl-dihydrocumaralkohol.

10 g 2-Oxybenzylacetophenon — fein pulverisirt — wurden mit 200 ccm Wasser übergossen und unter häufigem Umschütteln allmählich mit einem Ueberschuss von 2-procentigem Natriumamalgam versetzt. Nach 12-stündiger Einwirkung wurde die klare Lösung abgehoben, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand, welcher alsbald erstarrte, wurde wiederholt aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt. Wir erhielten so weisse, glänzende, in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser und Ligroin, leicht lösliche Nadeln, die bei 96—98° schmolzen und die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ besaßen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 78.94, H 7.02.

Gef. » 78.70, » 6.65.

Wie betont wurde, ist der so erhaltene Körper mit dem Phenyl-dihydrocumaralkohol von C. Harries und G. Busse identisch. Dieselben geben den Schmelzpunkt bei 97—98° an. Die von ihnen beobachtete Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure können wir indessen nicht bestätigen. Unsere Verbindung löste sich in der Säure vollkommen farblos auf, und auch ein genügend gereinigtes Präparat, welches wir zum Vergleich nach Angaben von C. Harries und G. Busse dargestellt haben, färbte die Schwefelsäure nicht im Mindesten, während ein unreines Präparat eine intensive rothe Färbung zeigte.

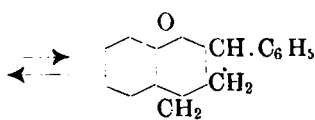
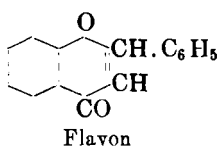
Um den Identitätsbeweis sicher zu führen, haben wir noch die von uns erhaltene Dihydroverbindung der von Harries und Busse (l. c.) beschriebenen Anhydrisirung durch methylalkoholische Salzsäure unterworfen und erhielten so ein alkaliumlösliches Product vom Schmp. 44—45° (Harries und Busse: 44—45°), welches nach der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ zusammengesetzt war und mit den Angaben dieser Chemiker,

sowie auch bei directem Vergleich, vollkommene Uebereinstimmung zeigte.

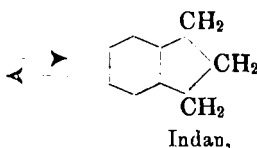
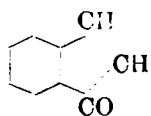
$C_{15}H_{12}O$. Ber. C 85.70, H 6.67.

Gef. » 85.55, » 6.37.

Für diese Anhydroverbindung, die in derselben Beziehung zu dem Flavon steht,



wie das Indan zu dem bis jetzt hypothetischen Indon:



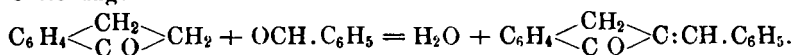
schlagen wir die Bezeichnung »Flavan« vor.

Mülhausen i. E. Chemieschule.

80. W. Feuerstein: Ueber einige substituirte Benzalindanone.

[Eingegangen am 4 Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.]

Nach Kipping¹⁾ reagirt Indanon mit Benzaldehyd nach der Gleichung:



Analog dem Indanon verhält sich — nach einer Untersuchung von Klobski und v. Kostanecki²⁾ — auch das leichter zugängliche 2-Bromindanon.

Diese Autoren haben gezeigt, dass das 2-Bromindanon sich auch mit Oxyaldehyden paaren lässt, und stellten eine Anzahl von Monoxybenzalbromindanonen, sowie ein beizenziehendes Dioxybenzalbromindanon dar.

Im Besitz einer grösseren Menge Indanon habe ich dasselbe mit einigen substituirten Aldehyden combinirt und lasse nun die Beschreibung der erhaltenen Condensationsproducte folgen.

Als Condensationsmittel wurden alkoholische Natronlauge oder auch alkoholische Salzsäure benutzt. Die Ausbeuten an den Reactionsproducten sind nahezu quantitativ.

¹⁾ Journ. chem. soc. 65, 428.

²⁾ Diese Berichte 31,720 [1898].